

PAT-NO: JP411086630A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11086630 A

TITLE: GET ELECTROLYTE

PUBN-DATE: March 30, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

AIHARA, YUICHI

ARAI, MORIKATSU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

YUASA CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP09250161

APPL-DATE: September 16, 1997

INT-CL (IPC): H01B001/12, C08L027/16 , C08L071/00 , H01M010/40

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a good ionic conductivity and a satisfactory thermal stability, even at a high temperature by holding a polyvinylidene fluoride swollen with a nonaqueous electrolyte or a copolymer thereof by a cross-linked polymer formed by polymerizing a radiation polymerizable monomer having a bofunctoinal or more acryloyl group, and forming it into a solid.

SOLUTION: A polyvinylidene fluoride which is superior in ionic conductivity is dispersed in a nonaqueous electrolyte in particle size. Although the polyvinylidene fluoride is insoluble in a general solvent used for lithium battery at ordinary temperature, or only a low molecule contained therein in an extremely trace amount is dissolved, the polyvinylidene fluoride is swollen

when dispersed in such a solvent or electrolyte. The swollen polyvinylidene fluoride is held by a chemically cross-linked polymer and formed into a solid. Thus, the fusion by heating can be avoided, and a quick ion transport can be performed.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-86630

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月30日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

F I

H 0 1 B 1/12

H 0 1 B 1/12

Z

C 0 8 L 27/16

C 0 8 L 27/16

71/00

71/00

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

B

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平9-250161

(22) 出願日

平成9年(1997) 9月16日

(71) 出願人 000006688

株式会社ユアサコーポレーション

大阪府高槻市城西町6番6号

(72) 発明者 相原 雄一

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ

アサコーポレーション内

(72) 発明者 新井 盛勝

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ

アサコーポレーション内

(54) 【発明の名称】 ゲル電解質

(57) 【要約】

【目的】 イオン伝導性に優れ、且つ、熱安定性のよいゲル電解質を提供することを目的とする。

【構成】 架橋したポリマーに、非水電解液で膨潤したポリフッ化ビニリデン又はそのコポリマーを保持させて固体状に形成したことを特徴とするゲル電解質とすることによって上記目的を達成できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 架橋したポリマーに、非水電解液で膨潤したポリフッ化ビニリデン又はそのコポリマーを保持させて固体状に形成したことを特徴とするゲル電解質。

【請求項2】 前記架橋したポリマーが、2官能以上のアクリロイル基を有する放射線重合性のモノマーを重合させて形成された請求項1記載のゲル電解質。

【請求項3】 前記架橋したポリマーが、ポリエーテル主鎖を有する多官能アクリレートに架橋して形成された請求項1記載のゲル電解質。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、蓄電技術に用いられる電解質の改良に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、エレクトロニクス分野の発展に伴い電子機器の小型化がめざましい。特に携帯電話やPHSなどの携帯機器類や小型パーソナルコンピュータの需要拡大は著しく、これらの機器類の軽薄短小化に伴い電源となる電池においても高機能化に加えて小型化・薄形化が求められている。このような背景において小型で高容量が期待できるリチウム電池が注目されている。最近では携帯電話などの電源にリチウムイオン二次電池が使用されており、情報時代の注目技術としてリチウム電池の研究が盛んに行われている。

【0003】リチウム電池に関しては安全性が重要とされており、安全弁やPTC素子をはじめ、セパレータに関しても高温で電流を遮断するような設計がとられている。また、他方では溶媒の不燃化などが最近の研究対象となっている。中でも高分子固体電解質を用いたリチウム電池は、引火性の低いポリマーを電解質に用いることから次世代のリチウム電池として注目されている。しかしながら小型電子機器に関しては常温作動が必須とされることから、常温で比較的高いイオン伝導性を有すると共に形状が固体であるゲル電解質が有望とされている。現状においてはポリエチレンオキシドを用いたゲル電解質では、常温において  $1.5 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$  のイオン伝導性を示すことがAiharaらにより J. Power Sources 65 (1997) 143-147 に報告されている。これまでの研究で平衡膨潤度以下のポリエチレンオキシドのゲル電解質は液体の電解質とは全く挙動が異なり、伝導度はアレニウスの式に従わずVTFなどの関係式で説明される。詳細に関しては検討中であるが、ゲル電解質の構造的な相互作用に加えてポリマーとイオンとのアフィニティーを考慮する必要があると思われる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ゲル電解質全体のイオン伝導度を向上させようとした場合、ゲル電解質はポリマーの分子骨格構造としてドナー性のエーテル酸素はむしろ必要なく、溶媒分子や溶質分子との相互作用の少な

い骨格が好ましいといえる。その観点から現在ではフルオロポリマーが見直されている。ポリフッ化ビニリデンに関しては、TsuchidaらがElectrochem. Acta, 28 (1983)でその検討を報告している。しかしながら、ポリフッ化ビニリデンは熱可逆性であり、高温では溶液状態になってしまうことから、それ自体単独での使用は困難であった。

【0005】本発明は上記問題点に鑑みなされたものであり、イオン伝導性に優れ、且つ、熱安定性のよいゲル電解質を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上述の課題を解決するため、本発明においてはイオン伝導性の優れたポリフッ化ビニリデンを粒子サイズで非水電解液に分散させてゲル電解質を形成する。ポリフッ化ビニリデンはN-メチル2-ピロリドンなどの一部の溶媒には可溶であることは知られているが、常温においてはリチウム電池に用いられる一般的な溶媒には不溶又は極微量含まれている低分子が溶解するのみである。そのような溶媒あるいは電解液に分散させた場合にはポリフッ化ビニリデン粒子は膨潤する。この膨潤した状態を本発明においては単純にポリマー粒子の膨潤したゲル電解質とする。このゲル電解質は通常の物理ゲルと同様であるので加熱により溶融する。しかし、このゲル電解質を架橋性ポリマーのマトリクスで覆うことで膜全体としては溶融を免れることが可能となる。即ち、イオン移動の速いポリフッ化ビニリデンのゲル電解質を化学架橋されたポリマーで保持することにより、膜としての物理的安定性を保持できると同時に速いイオン移動が可能となる。

## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明では、架橋したポリマーに、非水電解液で膨潤したポリフッ化ビニリデン又はそのコポリマーを保持させて固体状に形成したことを特徴とするゲル電解質である。また、前記架橋したポリマーが、2官能以上のアクリロイル基を有する放射線重合性のモノマーを重合させて形成されたゲル電解質であり、前記架橋したポリマーが、ポリエーテル主鎖を有する多官能アクリレートに架橋して形成されたゲル電解質である。

## 【0008】

【実施例】以下、本発明の詳細について実施例により説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0009】(本発明1)ポリフッ化ビニリデン粉末0.5gを1molのリチウムテトラフルオロボレーートのアブチロラクトン電解液4.0gに分散させた。これに分子量11000の2官能アクリル酸エステルを0.5g溶解させた。この液をバーコーターで金属箔上に塗布し、電子線照射によりラジカル重合を行った。形成した膜を金属箔より剥がして所定の形状にポンチを用いて打抜いた。

【0010】(比較例1)分子量約11000のポリエチレ

ングリコールジアグリレート1.0gを1molのリチウムテトラフルオロボレータのγブチロラクトン電解液4.0gに溶解させ、この液をバーコーターで金属箔上に塗布し、電子線照射によりラジカル重合を行った。形成した膜を金属箔より剥がして所定の形状にポンチを用いて打抜いた。

【0011】(比較例2)本発明1に用いたポリフッ化ビニリデン粉末1.0gを1molのリチウムテトラフルオロボレータのγブチロラクトン電解液4.0gに分散させたものを液体伝導度測定用セルに入れ90℃で加熱し、30分後

10 様に透明になったことを確認して室温まで徐冷してセル中でゲル化させた。  
【0012】本発明1、比較例1、2の電解質をイオン伝導度を測定する所定のセルに固定した。各々、室温～-20℃までイオン伝導度を測定した。測定はソーラートロン社のインピーダンスアナライザーとしてモデル1286のインターフェースとモデル1255を使用し、交流測定\*

\*で1000000Hz～10Hzを測定した。また、熱に伴う形状変形を調べるため各々の膜を100℃のホットプレート上において加熱を行った。イオン伝導度を測定した結果をアレニウスプロットしたものを図1に示す。比較例2が最も高いイオン伝導を示し、本発明1は比較例1よりも高いイオン伝導を示すことが分かった。比較例2は溶媒および溶質との相互作用の強い化学架橋ポリマーが存在しないことがその高いイオン伝導の原因と考えられる。本発明においては従来のポリエーテル系ゲルと比較してポリフッ化ビニリデンの高いイオン伝導移送部、即ち伝導パスを有するため比較例1よりもイオン伝導が高かったと考えられる。

【0013】つぎに各々の膜を100℃のホットプレート上において加熱による形状変化を確認し、その結果を表1に示す。

【0014】

【表1】

サンプル	形状などの変化
本発明1	薄い乳白色から透明になった。形状変化認められず。
比較例1	色および形状の変化なし。
比較例2	溶融した。

【0015】比較例2に関してはホットプレート上で直に液化化してしまった。本発明1に関しては膜の色が薄い乳白色から透明になったものの膜の形状は維持された。比較例1は何の変化も認められなかった。以上のことから、ゲル電解質膜単独での使用を考えた場合、比較例2は不向きであると考えられる。熱的に安定な本発明1と比較例1を比較すると、イオン伝導において本発明1は優ることから、本発明は熱的に安定であり、かつ、※

※高いイオン伝導を発現可能であることが確認できる。

【0016】

【発明の効果】本発明ゲル電解質は熱的に安定であり、高いイオン伝導を有し、その工業的価値は大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明及び比較例1、2の電解質のイオン伝導度を測定した結果を示した図である。

【図1】

